

31

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
8. Februar 2001 (08.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/09148 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07F 11/00, C08F 4/69, 10/00

(74) Anwalt: MEYER, Thomas; BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07103

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. Juli 2000 (25.07.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 35 592.4 2. August 1999 (02.08.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): ELENAC GMBH [DE/DE]; 77694 Kehl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHOPF, Markus [DE/DE]; Albert-Blank-Strasse 38, 65931 Frankfurt (DE). SUNDERMEYER, Joerg [DE/DE]; An den Steinbrüchen 7, 35041 Marburg-Michelbach (DE). KIEPKE, Jennifer [DE/DE]; Marktgasse 18, 35037 Marburg (DE). RU-FANOV, Konstantin A. [RU/DE]; G.-Hauptmann-Strasse 14-16, 51379 Leverkusen (DE). HEITZ, Walter [DE/DE]; Am Schmidtborn 5, 35274 Kirchhain (DE). PEUCKER, Uwe [DE/DE]; Espenhausen 23, 35091 Cölbe (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 01/09148 A1

(54) Title: IMIDOCHROME COMPOUNDS CONTAINED IN CATALYST SYSTEMS FOR OLEFIN POLYMERISATION

(54) Bezeichnung: IMIDOCHROMVERBINDUNGEN IN KATALYSATORSYSTEMEN FÜR DIE OLEFINPOLYMERISATION

(57) Abstract: The present invention relates to catalyst system containing at least one imidochrome compound and at least one activation compound. This invention also relates to imidochrome compounds, to a method for olefin polymerisation and to methods for producing said imidochrome compounds.

(57) Zusammenfassung: Katalysatorsysteme, enthaltend mindestens eine Imidochromverbindung und mindestens eine Aktivatorverbindung, Imidochromverbindungen, ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, sowie Verfahren zur Herstellung von Imidochromverbindungen.

Imidochromverbindungen in Katalysatorsystemen für die Olefin-polymerisation

5 Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Katalysatorsysteme, die Imidochromverbindungen enthalten, neue Imidochromkomplexe, ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, sowie Verfahren  
10 zur Herstellung von Imidochromkomplexen.

- Viele der Katalysatoren, die zur Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen eingesetzt werden, basieren auf immobilisierten Chromoxiden (siehe z. B. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology",  
15 1981, Vol.16, S. 402). Diese ergeben i.a. Ethylenhomo- und Copolymere mit hohen Molekulargewichten, sind jedoch relativ unempfindlich gegenüber Wasserstoff und erlauben somit keine einfache Kontrolle des Molekulargewichts. Demgegenüber lässt sich durch Verwendung von Bis(cyclopentadienyl)- (US 3,709,853),  
20 Bis(indenyl)- oder Bis(fluorenyl)chrom (US 4,015,059), das auf einen anorganischen, oxidischen Träger aufzogen ist, das Molekulargewicht von Polyethylen durch Zugabe von Wasserstoff einfach steuern.
- 25 Wie bei den Ziegler-Natta-Systemen ist man auch bei den Chromverbindungen seit kurzem auf der Suche nach Katalysatorsystemen mit einem einheitlich definierten, aktiven Zentrum, sogenannten Single-Site-Katalysatoren. Durch gezielte Variation des Ligandgerüsts sollen Aktivität, Copolymerisationsverhalten des Katalysators  
30 und die Eigenschaften der so erhaltenen Polymere einfach verändert werden können.

- Die Darstellung von Bis(tert.butylimido)bis(trimethylsiloxo)chrom durch Umsetzung von Dioxochromdichlorid mit Tert. butyl(trimethylsilyl)amin wurde von W. Nugent et al. in Inorg. Chem. 1980,  
35 19, 777-779 beschrieben. Diaryl-Derivate dieser Verbindung Bis(tert.butylimido)di(aryl)chrom wurden von G. Wilkinson et al. in J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 1988, 53-60 dargestellt. Die entsprechenden Dialkyl-Komplexe wurden erstmals von C. Schaverien et al. beschrieben (Organomet. 9 (1990), 774-782). Sie konnten auch eine Monoimidochromverbindung Tert.butylimido(oxo)chromdichlorid durch Umsetzung von Tert.butylimido-bis(trimethylsilano-  
40 lato)oxochrom mit Phosphorpentachlorid isolieren (W. Nugent, Inorg. Chem. 1983, 22, 965-969).

EP-A-641804 beschreibt die Verwendung von Bis(alkylimido)- und Bis(arylimido)chrom(VI) Komplexen zur Polymerisation von Olefinen. In EP-A-816384 werden diese Bis(imido)chrom(VI) Komplexe auf Polyaminostyrol geträgert zur Polymerisation von Ethylen und Copolymerisation von Ethylen mit höheren  $\alpha$ -Olefinen verwendet. Die Darstellung der Bis(arylimido)chromdichloride ist hierbei ein dreistufiger Syntheseweg, da die Umsetzung von Dioxochromdichlorid mit N-Trimethylsilylanilinen nicht zu Bis(arylimido)chromdichlorid führt.

10

G. Wilkinson et al. konnten Tert.butylimidochrom(V) trichlorid und dessen Donor-koordinierte Derivate darstellen (J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 1991, 2051-2061).

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand nun darin, neue Katalysatorsysteme zu finden, die sich einfach modifizieren lassen und zur Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen geeignet sind.

Weiterhin bestand die Aufgabe darin, einen verbesserten Syntheseweg zur Darstellung von Bis(imido)chrom(VI)verbindungen zu finden.

Demgemäß wurden Katalysatorsysteme gefunden, enthaltend

25 (A) mindestens eine Imidochromverbindung, erhältlich durch ein Verfahren, welches folgende Verfahrensschritte beinhaltet:

(a) Kontaktieren einer Dioxochromverbindung mit einer N-Sulfinylverbindung  $R^1-N=S=O$  oder  $R^2-N=S=O$ , worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

30

$R^1$   $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6-C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, wobei der organische Rest  $R^1$  auch inerte Substituenten tragen kann,  $SiR^3_3$ ,  $R^2$   $R^3C=NR^4$ ,  $R^3C=O$ ,  $R^3C=O(OR^4)$ ,  $R^3C=S$ ,  $(R^3)_2P=O$ ,  $(OR^3)_2P=O$ ,  $SO_2R^3$ ,  $R^3R^4C=N$ ,  $NR^3R^4$  oder  $BR^3R^4$ ,  $R^3, R^4$  unabhängig voneinander  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6-C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste  $R^3$  und  $R^4$  auch inerte Substituenten tragen können,

35

40

45

3

- (b) Kontaktieren des so erhaltenen Reaktionsproduktes mit Chlor, wenn eine Sulfinylverbindung  $R^1-N=S=O$  eingesetzt wurde und für den Fall, daß eine N-Sulfinylverbindung  $R^2-N=S=O$  eingesetzt wurde, mit Chlor oder Sulfurylchlorid oder mit keinem weiteren Reagens,

(B) mindestens eine Aktivatorverbindung

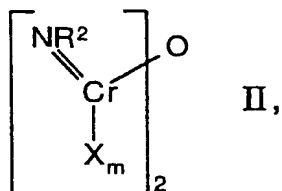
und

10

- (C) gegebenenfalls einen oder mehrere weitere für die Polymerisation von Olefinen übliche Katalysatoren.

Weiterhin wurden Imidochromverbindungen der allgemeinen Formel II,

20

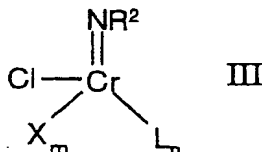


gefunden, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 25  $R^2$   $R^3C=NR^4$ ,  $R^3C=O$ ,  $R^3C=O(OR^4)$ ,  $R^3C=S$ ,  $(R^3)_2P=O$ ,  $(OR^3)_2P=O$ ,  $SO_2R^3$ ,  $R^3R^4C=N$ ,  $NR^3R^4$  oder  $BR^3R^4$ ,  
 $X$  unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod,  $NR^5R^6$ ,  $NP(R^5)_3$ ,  $OR^5$ ,  $OSi(R^5)_3$ ,  $SO_3R^5$ ,  $OC(O)R^5$ ,  $\beta$ -Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ , oder  
 30 sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,  
 $R^3-R^6$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste  $R^3$  bis  $R^6$  auch inerte Substituenten tragen  
 35 können,  
 $m$  1 für dianionische  $X$ , 2 für monoanionische  $X$ .

Auch wurden Imidochromverbindungen der allgemeinen Formel III

40



45

gefunden, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

4

- $R^2$   $R^3C=NR^4$ ,  $R^3C=O$ ,  $R^3C=O(OR^4)$ ,  $R^3C=S$ ,  $(R^3)_2P=O$ ,  $(OR^3)_2P=O$ ,  
 $SO_2R^3$ ,  $R^3R^4C=N$ ,  $NR^3R^4$  oder  $BR^3R^4$ ,  
 $X$  unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod,  $NR^5R^6$ ,  
 $NP(R^5)_3$ ,  $OR^5$ ,  $OSi(R^5)_3$ ,  $SO_3R^5$ ,  $OC(O)R^5$ ,  $\beta$ -Diketonat,  
5 Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ , oder  
sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,  
 $R^3-R^6$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  
 $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest  
10 und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser  
an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organi-  
schen Reste  $R^3$  bis  $R^6$  auch inerte Substituenten tragen  
können,  
 $m$  1 für dianionische  $X$ , 2 für monoanionische  $X$   
 $L$  neutraler Donor,  
15  $n$  0 bis 3.

Des weiteren wurde ein Verfahren zur Herstellung einer Imido-  
chromverbindung der allgemeinen Formel IV gefunden,



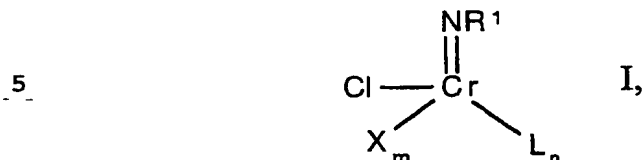
25 worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- $R^1$   $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1  
bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Aryl-  
rest, wobei der organische Rest  $R^1$  auch inerte  
30 Substituenten tragen kann,  $SiR^3_3$ ,  
 $Z$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  
 $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest  
und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Fluor, Chlor, Brom, Jod,  
 $NR^5R^6$ ,  $NP(R^5)_3$ ,  $OR^5$ ,  $OSi(R^5)_3$ ,  $SO_3R^5$ ,  $OC(O)R^5$ ,  $\beta$ -Diketonat,  
35 Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ , oder  
sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,  
 $R^3, R^5, R^6$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  
 $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest  
und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser  
40 an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organi-  
schen Reste  $R^3$ ,  $R^5$  und  $R^6$  auch inerte Substituenten tra-  
gen können,  
 $p$  1 für dianionische  $Z$ , 2 für monoanionische  $Z$ ,

45 dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dioxochromverbindung mit  
einer N-Sulfinylverbindung  $R^1$ -NSO umsetzt.

5

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung einer Imidochrom-  
verbindung der allgemeinen Formel I gefunden



worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 10
- X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod,  $\text{NR}^5\text{R}^6$ ,  $\text{NP}(\text{R}^5)_3$ ,  $\text{OR}^5$ ,  $\text{OSi}(\text{R}^5)_3$ ,  $\text{SO}_3\text{R}^5$ ,  $\text{OC}(\text{O})\text{R}^5$ ,  $\beta$ -Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ , oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
- 15  $\text{R}^1$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ -Alkenyl,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, wobei der organische Rest  $\text{R}^1$  auch inerte Substituenten tragen kann,  $\text{SiR}^3_3$ ,
- $\text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ -Alkenyl,
- 20  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  auch inerte Substituenten tragen können,
- 25 L neutraler Donor,
- n 0 bis 3,
- m 1 für dianionische X, 2 für monoanionische X

dadurch gekennzeichnet, daß man eine Imidochromverbindung der  
30 allgemeinen Formel V



worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- $\text{R}^1$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ -Alkenyl,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, wobei der organische Rest  $\text{R}^1$  auch inerte Substituenten tragen kann,  $\text{SiR}^3_3$ ,
- 40
- X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod,  $\text{NR}^5\text{R}^6$ ,  $\text{NP}(\text{R}^5)_3$ ,  $\text{OR}^5$ ,  $\text{OSi}(\text{R}^5)_3$ ,  $\text{SO}_3\text{R}^5$ ,  $\text{OC}(\text{O})\text{R}^5$ ,  $\beta$ -Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ , oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
- 45

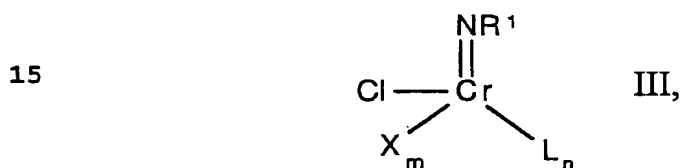
6

- $R^3, R^5, R^6$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste  $R^3$ ,  $R^5$  und  $R^6$  auch inerte Substituenten tragen können,
- m 1 für dianionische X, 2 für monoanionische X,

mit Chlor umgesetzt.

10

Auch wurde ein Verfahren zur Herstellung einer Imidochromverbindung der allgemeinen Formel III gefunden,



- $R^2$   $R^3\text{C}=\text{NR}^4$ ,  $R^3\text{C}=\text{O}$ ,  $R^3\text{C}=\text{O}(\text{OR}^4)$ ,  $R^3\text{C}=\text{S}$ ,  $(R^3)_2\text{P}=\text{O}$ ,  $(\text{OR}^3)_2\text{P}=\text{O}$ ,  $\text{SO}_2\text{R}^3$ ,  $R^3\text{R}^4\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{NR}^3\text{R}^4$  oder  $\text{BR}^3\text{R}^4$ ,
- 20 X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod,  $\text{NR}^5\text{R}^6$ ,  $\text{NP}(\text{R}^5)_3$ ,  $\text{OR}^5$ ,  $\text{OSi}(\text{R}^5)_3$ ,  $\text{SO}_3\text{R}^5$ ,  $\text{OC}(\text{O})\text{R}^5$ ,  $\beta$ -Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ , oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
- 25  $R^3$ - $R^6$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste  $R^3$  bis  $R^6$  auch inerte Substituenten tragen können,
- 30 L neutraler Donor,
- n 0 bis 3,
- m 1 für dianionische X, 2 für monoanionische X,

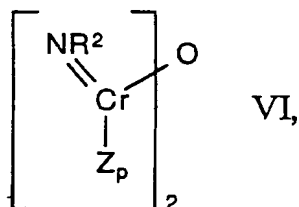
- 35 dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dioxochromverbindung mit einer N-Sulfinylverbindung  $\text{R}^2\text{-N}=\text{S}=\text{O}$  in Gegenwart von Chlor oder Sulfurylchlorid umgesetzt.

- 40 Auch wurde ein Verfahren zur Herstellung einer Imidochromverbindung der allgemeinen Formel VI gefunden

45

7

5



worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

10

$R^2$   $R^3C=NR^4$ ,  $R^3C=O$ ,  $R^3C=O(OR^4)$ ,  $R^3C=S$ ,  $(R^3)_2P=O$ ,  $(OR^3)_2P=O$ ,  $SO_2R^3$ ,  $R^3R^4C=N$ ,  $NR^3R^4$  oder  $BR^3R^4$ ,

$Z$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Fluor, Chlor, Brom, Jod,  $NR^5R^6$ ,  $NP(R^5)_3$ ,  $OR^5$ ,  $OSi(R^5)_3$ ,  $SO_3R^5$ ,  $OC(O)R^5$ ,  $\beta$ -Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ , oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,

15

$R^3$ - $R^6$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste  $R^3$  bis  $R^6$  auch inerte Substituenten tragen können,

20

25  $p$  1 für dianionische  $Z$ , 2 für monoanionische  $Z$ ,

dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dioxochromverbindung mit einer N-Sulfinylverbindung  $R^2$ -NSO umsetzt.

30 Des weiteren wurde ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 300°C und bei Drücken von 1 bis 4000 bar gefunden, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Anwesenheit eines erfindungsgemäßen Katalysatorsystems durchführt.

35

Das Verfahren zur Herstellung der Chromkomplexe kann verschiedenste Dioxochromverbindungen als Ausgangsstoffe einsetzen. Wichtig ist das Vorhandensein der beiden Oxogruppen. Weitere Liganden in der Chromausgangsverbindung können unter anderem die für  $X$  und  $Z$  angeführten, mono- und dianionischen Liganden sein. Monoanionische Liganden sind z.B. Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor, Brom und Jod, Amide, z.B. Dimethylamid, Diethylamid und Pyrrolidin, Alkoholat, z.B. Methanolat, Ethanolat, Isopropanolat, Butanolat, Phenolat und Biphenolat, Carboxylat, z.B. Acetat und Trifluoracetat,  $\beta$ -Diketonat, z.B. Acetylacetonat, Dibenzoylmethanat, 1,1,1-Trifluoropentandionat und 1,1,1,5,5,5-Hexafluoropentandionat, Sulfonat, z.B. Toluolsulfonat und Trifluormethansulfonat,

40

45



- C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylsilyle, wie z.B. Methylen-trimethylsilyl, Bistrimethylsilylmethyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, wie z.B. Mesityl oder schwach, bzw. nicht koordinierende Anionen. Dianionische Liganden sind z.B. Sulfat und chelatisierende Dicarboxylate, wie z.B. Oxalat, Fumarat, Malonat oder Succinat und Dialkoholate wie z.B. Glykolat. Es können ein oder mehrere mono-, bzw. dianionische Liganden an die Dioxochromverbindung gebunden sein (siehe auch Compr. Coord. Chem. Vol. 3, G. Wilkinson, Pergamon Press 1987, First Edition, Kap. 35.6.1.3. S. 935 u. Kap. 35.7.1.-35.7.2. S. 938-941). Zusätzlich können an die Chrom-Edukte auch ein oder mehrere neutrale Donoren L koordiniert sein. Die Donormoleküle besitzen in der Regel ein Heteroatom der 15. oder 16. Gruppe des Periodensystems. Bevorzugt sind Amine, z.B. Trimethylamin, Dimethylamin, N,N-Dimethylanilin oder Pyridin, Ether, z.B. Tetrahydrofuran, Diethylether, Dibutylether, Dimethoxyethan oder Dimethyldiethylenglykol, Thioether, z.B. Dimethylsulfid, Ester, wie z.B. Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester oder Ameisensäureethylester, Ketone, z.B. Aceton, Benzophenon oder Acrolein, Schiffsche Basen,  $\alpha$ -Diimine, Phosphine, wie z.B. Trimethylphosphin, Triethylphosphin oder Triphenylphosphin, Phosphite, wie z.B. Trimethylphosphit oder Triethylphosphit, Phosphinoxide, Phosphorsäureester oder -amide, wie z.B. Hexamethylphosphorsäuretriamid oder N-Oxide. Die eingesetzten Chromverbindungen können in den verschiedensten Oxidationsstufen vorliegen, bevorzugt von +4 bis +6 und ganz besonders bevorzugt in der Oxidationsstufe +6. Bevorzugte Dioxochromverbindungen sind Dioxochromdihalogenide und ganz besonders bevorzugt ist Dioxochromdichlorid.
- Die eingesetzten N-Sulfinylverbindungen sind für R<sup>1</sup>-N=S=O z.B. N-Sulfinylamine und für R<sup>2</sup>-N=S=O z.B. N-Sulfinylcarbamidine, N-Sulfinylcarbamide, N-Sulfinylcarbamate, N-Sulfinylcarboxylamide, N-Sulfinylthiocarboxylamide, N-Sulfinylphosphonamide oder N-Sulfinylsulfonamide. Die N-Sulfinylverbindungen werden meist problemlos und in der Regel mit hoher Ausbeute aus NH<sub>2</sub>-Gruppen enthaltenden Verbindungen und Sulfinylierungsmitteln wie Thionylchlorid, Schwefeldioxid oder mit Hilfe anderer N-Sulfinylverbindungen dargestellt (Z. Chem. 22, (1982), 237-245).
- Die Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> sind C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch

- oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, wobei der Arylrest
- 5 durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1-
- 10 oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch zwei R<sup>3</sup> bis R<sup>4</sup> zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und/oder auch inerte Substituenten wie Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom tragen. Bevorzugt Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> sind Wasserstoff
- 15 (falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist), Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Vinyl, Allyl, Benzyl, Phenyl, orto oder para substituierte Alkyl oder Chloro, bzw. Bromosubstituierte Phenyle, ortho, ortho oder ortho, para Dialkyl- oder
- 20 Dichloro, bzw. Dibromosubstituierte Phenyle, Trialkyl- oder Trichlorosubstituierte Phenyle, Fluor substituierte Phenyle, Naphthyl, Biphenyl und Anthranyl. Besonders bevorzugte Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Allyl,
- 25 Benzyl, Phenyl, 2-Chlorphenyl, 2-Methylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2,6-Dibromophenyl, 2,4-Dibromophenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl und Pentafluorophenyl.
- 30
- Der Rest R<sup>1</sup> kann einerseits ein C-organischer Rest, wie oben für R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> beschrieben oder ein Si-organischer Rest sein. Bei den Si-organische Substituenten SiR<sup>3</sup>, können gegebenenfalls auch zwei R<sup>3</sup> zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein und die drei
- 35 Reste R<sup>3</sup> sind unabhängig voneinander auswählbar, wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl. Als Si-organische Substituenten kommen besonders Trialkylsilyl-Gruppen mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest in Betracht, insbesondere Trimethylsilyl-Gruppen. Bevorzugter Rest R<sup>1</sup> ist Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Vinyl, Allyl, Benzyl, Phenyl, orto oder para substituierte Alkyl oder Chloro, bzw. Bromosubstituierte Phenyle, ortho, ortho oder ortho, para Dialkyl- oder Dichloro,
- 40 bzw. Dibromosubstituierte Phenyle, Trialkyl- oder Trichlorosubstituierte Phenyle, Fluor substituierte Phenyle, Naphthyl, Biphenyl und Anthranyl. Besonders bevorzugter Rest R<sup>1</sup> ist Benzyl,

## 10

Phenyl, 2-Chlorphenyl, 2-Methylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2,6-Dibromophenyl, 2,4-Dibromophenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, Pentafluorophenyl, 5 Naphthyl und Anthranyl.

R<sup>2</sup> kann eine Imino-, Isocyanid-, Formyl-, Oxo-, Thioxo, Alkoxy-carbonyl, Aryloxy-carbonyl, Carbamoyl-, Phosphinoyl-, Dialkoxy-, bzw. -aryloxyphosphoryl, Sulfonyl-, Dialkyl, bzw. -arylamino- 10 oder Dialkyl-, bzw. -arylboryl- Gruppe sein. Bevorzugte Gruppen sind Sulfonyl und Oxo, insbesondere Arylsulfonyle, wie z.B. Toluolsulfonyl, Benzolsulfonyl, p-Trifluormethylbenzolsulfonyl oder 2,6-Diisopropylbenzolsulfonyl und Aryloxo, wie z.B. Benzoyl, 2-Methylbenzoyl, 2,6-Dimethylbenzoyl, 2,6-Diisopropylbenzoyl und 15 2,4,6-Trimethylbenzoyl.

Imidochromverbindungen sind im folgenden sowohl Mono- als auch Bisimidochromverbindungen.

20 Die Reaktion zur Darstellung der Imidochromverbindung (A) wird in der Regel unter Inertgasatmosphäre, mit z.B. Stickstoff oder Argon als Inertgas durchgeführt. Reaktionsschritt a) kann bei Temperaturen zwischen 0 bis 150°C, bevorzugt zwischen 10 und 100°C durchgeführt werden. Als Lösungsmittel finden vor allem 25 aprotische Solventien Verwendung, wie Ether, z.B. Tetrahydrofuran, Diethylether, Dibutylether, 1,2-Dimethoxyethan oder Diethylenglykoldimethylether, Alkane, z.B. Pentan, n-Hexan, iso-Hexan, n-Heptan, n-Oktan, Cyclohexan oder Dekalin, Aromaten, z.B. Benzol, Toluol oder Xylol oder chlorierte Kohlenwasserstoffe wie 30 Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Dichlor-ethan. Auch Lösungsmittelgemische können verwendet werden. Bevorzugt werden Alkane und/oder chlorierte Kohlenwasserstoffe verwendet und ganz besonders bevorzugt n-Oktan und/oder Tetra-chlorkohlenstoff.

35

Das Reaktionsprodukt aus Schritt a) kann dabei entweder mit oder ohne Zwischenreinigung oder Isolierung dem zweiten Reaktionsschritt unterworfen werden. Die beiden Reaktionsschritte können auch gleichzeitig in einer Stufe durchgeführt werden. Bevorzugt

40 wird der Imidochromkomplex mit R<sup>1</sup> aus Reaktionsschritt a) vor Schritt b) isoliert. Für Imidochromkomplexe mit R<sup>2</sup> ist Schritt b) optional. Der R<sup>2</sup>-Imidochromkomplex kann also auch direkt, ohne mit Chlor oder Sulfurylchlorid kontaktiert zu werden mit dem Aktivator vermischt und in der Polymerisation eingesetzt werden.

45 Die Reaktionsprodukte aus a) mit R<sup>2</sup> können aber auch mit Chlor oder Sulfurylchlorid kontaktiert werden und dann erst mit der Ak-

## 11

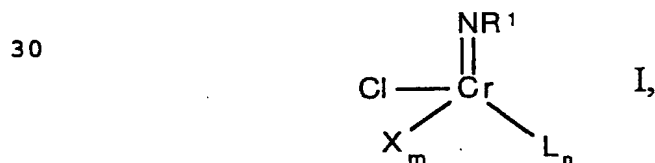
tivatorverbindung vermischt werden. Bevorzugt wird für R<sup>2</sup> Schritt a) und b) gleichzeitig, als Eintopf-Reaktion ausgeführt.

Das Verhältnis der Dioxochromverbindung zu N-Sulfinylverbindung 5 liegt zwischen 1:1 und 1:10, Bevorzugt zwischen 1:1 und 1:3 und besonders bevorzugt zwischen 1:1 und 1:2.5.

Das Verhältnis der Dioxochromverbindung zu N-Sulfinylverbindung 10 liegt zwischen 1:1 und 1:10, Bevorzugt zwischen 1:1 und 1:3 und besonders bevorzugt zwischen 1:1 und 1:2.5.

Reaktionsschritt b) kann in Analogie zu der Vorschrift von G. Wilkinson et al. J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 1991, 2051-2061 durchgeführt werden, unter Verwendung des Reaktionsproduktes nach 15 a) an Stelle von Bis(tert.butylimido)chromdichlorid. Für R<sup>2</sup> ist als Chlorübertragungsreagenz zusätzlich auch Sulfurylchlorid verwendbar. Das Sulfurylchlorid kann im Überschuß zur gebildeten Verbindung aus Schritt a) eingesetzt werden. Das Verhältnis Sulfurylchlorid zu eingesetzter Dioxochromverbindung kann zwischen 1:1 und 100:1 liegen, bevorzugt liegt es zwischen 1:1 und 20 10:1 und besonders bevorzugt zwischen 1:1 und 3:1. Die Reaktion wird bevorzugt in Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt. Die Reaktionstemperatur kann dabei zwischen 0°C und 100°C betragen, bevorzugt liegt sie zwischen 10°C und 60°C und ganz besonders bevorzugt 25 zwischen 20°C und 60°C.

Besonders bevorzugt sind Katalysatorsysteme, in welchen Imidochromverbindungen der allgemeinen Formel I



35 verwendet werden, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- |                |   |
|----------------|---|
| X              | unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> , NP(R <sup>5</sup> ) <sub>3</sub> , OR <sup>5</sup> , OSi(R <sup>5</sup> ) <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub> R <sup>5</sup> , OC(O)R <sup>5</sup> , β-Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , oder |
| 40             | sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,   |
| R <sup>1</sup> | C <sub>1</sub> -C <sub>20</sub> -Alkyl, C <sub>2</sub> -C <sub>20</sub> -Alkenyl, C <sub>6</sub> -C <sub>20</sub> -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, wobei der organische Rest R <sup>1</sup> auch inerte Substituenten tragen kann, SiR <sup>3</sup> <sub>3</sub> ,                                  |
| 45             | R <sup>3</sup> , R <sup>5</sup> , R <sup>6</sup> unabhängig voneinander C <sub>1</sub> -C <sub>20</sub> -Alkyl, C <sub>2</sub> -C <sub>20</sub> -Alkenyl, C <sub>6</sub> -C <sub>20</sub> -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser  |

## 12

an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste  $R^3$ ,  $R^5$  und  $R^6$  auch inerte Substituenten tragen können,

- L           neutraler Donor,  
5 n          0 bis 3,  
m          1 für dianionische X, 2 für monoanionische X.

$R^1$  und dessen bevorzugte Ausführungsformen wurden schon weiter oben beschrieben. Die Beschreibung der Reste  $R^3$ ,  $R^5$  und  $R^6$  ist  
10 gleich wie für  $R^3$  und  $R^4$  weiter oben näher ausgeführt.

Die Substituenten X ergeben sich durch die Auswahl der entsprechenden Chromausgangsverbindungen, die zur Synthese der Chromkomplexe verwendet werden. Als Substituenten X kommen insbesondere die Halogene wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod und darunter insbesondere Chlor in Betracht. Als weitere Liganden X sollen nur exemplarisch und keineswegs abschließend Trifluoracetat,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$  sowie schwach bzw. nicht koordinierende Anionen (siehe z.B. S. Strauss in Chem. Rev. 1993, 93, 927-942) wie  $B(C_6F_5)_4^-$  genannt  
20 werden.

Auch Amide, Alkoholate, Sulfonate, Carboxylate und  $\beta$ -Diketonate sind besonders geeignet. Durch Variation der Reste  $R^5$  und  $R^6$  können z.B. physikalische Eigenschaften wie Löslichkeit fein eingestellt werden. Bevorzugt werden  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, sowie Vinyl, Allyl, Benzyl und Phenyl als Reste  $R^5$  und  $R^6$  verwendet. Manche dieser substituierten Liganden X werden ganz besonders bevorzugt verwendet, da sie aus billigen und einfach  
30 zugänglichen Ausgangsstoffen erhältlich sind. So ist eine besonders bevorzugte Ausführungsform, wenn X für Dimethylamid, Methanolat, Ethanolat, Isopropanolat, Phenolat, Naphtholat, Triflat, p-Toluolsulfonat, Acetat oder Acetylacetonat steht. Auch die dianionischen Liganden, wie sie weiter oben näher beschrieben  
35 sind, können eingesetzt werden. Ganz besonders bevorzugt ist X Chlor und m gleich 2. Die Benennung der Liganden X als Anionen beinhaltet keine Festlegung welcher Art die Bindung zum Übergangsmetall M ist. Ist X z.B. ein nicht oder schwach koordinierendes Anion, so ist die Wechselwirkung zwischen dem Metall M und  
40 dem Liganden X eher elektrostatischer Natur. Im Falle z.B. für X gleich Alkyl ist die Bindung dagegen kovalent. Die verschiedenen Arten von Bindungen sind dem Fachmann bekannt.

Auch der Donor L wurde weiter oben schon beschrieben, wobei n der  
45 Anzahl an neutralen Donormolekülen entspricht.

Die Imidochromverbindung I kann monomer oder dimer, aber auch polymer sein. Ist sie dimer oder polymer, so können ein oder mehrere Liganden am Chrom - dies können X, L oder auch die Imido-Gruppe sein - zwei Chromzentren verbrücken.

5

Bevorzugte Imidochromkomplexe der Formel I bzw. III sind:

Methylimidochromtrichlorid, Ethylimidochromtrichlorid, n-Propylimidochromtrichlorid, iso-Propylimidochromtrichlorid, n-Butylimidochromtrichlorid, iso-Butylimidochromtrichlorid, tert.-Butylimidochromtrichlorid, n-Pentylimidochromtrichlorid, n-Hexylimidochromtrichlorid, n-Heptylimidochromtrichlorid, n-Octylimidochromtrichlorid, Allylimidochromtrichlorid, Benzylimidochromtrichlorid, Phenylimidochromtrichlorid, Naphthylimidochromtrichlorid, Biphenylimidochromtrichlorid, Anthranylimidochromtrichlorid, 2-Chlorphenylimidochromtrichlorid, 2-Methylphenylimidochromtrichlorid, 2,6-Dimethylphenylimidochromtrichlorid, 2,4-Dimethylphenylimidochromtrichlorid, 2,6-Diisopropylphenylimidochromtrichlorid, 2,6-Dichlorphenylimidochromtrichlorid, 2,4-Dichlorphenylimidochromtrichlorid, 2,6-Dibromophenylimidochromtrichlorid, 2,4-Dibromophenylimidochromtrichlorid, 2,4,6-Trimethylphenylimidochromtrichlorid, 2,4,6-Trichlorphenylimidochromtrichlorid, Pentafluorophenylimidochromtrichlorid, Trifluormethylsulfonylimidochromtrichlorid, Toluolsulfonylimidochromtrichlorid, Phenylsulfonylimidochromtrichlorid, p-Trifluormethylphenylsulfonylimidochromtrichlorid oder 2,6-Diisopropylphenylsulfonylimidochromtrichlorid. Formylimidochromtrichlorid, Acylimidochromtrichlorid, Benzoylimidochromtrichlorid, Naphthoylimidochromtrichlorid, Anthranoylimidochromtrichlorid, 2-Chlorbenzoylimidochromtrichlorid, 2-Methylbenzoylimidochromtrichlorid, 2,6-Dimethylbenzoylimidochromtrichlorid, 2,4-Dimethylbenzoylimidochromtrichlorid, 2,6-Diisopropylbenzoylimidochromtrichlorid, 2,6-Dichlorbenzoylimidochromtrichlorid, 2,4-Dichlorbenzoylimidochromtrichlorid, 2,6-Dibromobenzoylimidochromtrichlorid, 2,4-Dibromobenzoylimidochromtrichlorid, 2,4,6-Trimethylbenzoylimidochromtrichlorid, 2,4,6-Trichlorbenzoylimidochromtrichlorid oder Pentafluorobenzoylimidochromtrichlorid.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme enthalten des weiteren einen Aktivator, die Komponente (B), die mit dem Chromkomplex in Kontakt gebracht wird. Als Aktivatorverbindungen kommen beispielsweise solche vom Alumoxantyp (oder Aluminoxan) in Betracht, insbesondere Methylalumoxan MAO. Alumoxane werden z.B. durch kontrollierte Addition von Wasser oder wasserhaltigen Substanzen zu Alkylaluminiumverbindungen, insbesondere Trimethylaluminium, hergestellt (z.B. US 4,404,344) Als Co-Katalysator geeignete Alumoxan-Zubereitungen sind kommerziell erhältlich. Es

wird angenommen, daß es sich hierbei um eine Mischung von cyclischen und linearen Verbindungen handelt. Die cyclischen Alumoxane können durch die Formel  $(R^7AlO)_s$  und die linearen Aluminoxane durch die Formel  $R^7(R^7AlO)_sAlR^7_2$  zusammengefaßt werden, wobei s den Oligomerisationsgrad angibt und eine Zahl von ungefähr 1 bis 50 ist. Vorteilhaftes Alumoxane enthalten im wesentlichen Aluminoxan-Oligomere mit einem Oligomerisationsgrad von etwa 2 bis 30 und  $R^7$  ist bevorzugt ein  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl und besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, Butyl oder Isobutyl.

10

Neben den Alumoxanen können als Aktivatorkomponenten auch solche eingesetzt werden, wie sie in der sogenannten kationischen Aktivierung der Metallocen-Komplexe Verwendung finden. Derartige Aktivatorkomponenten sind z.B. aus EP-B-0468537 und aus

15

EP-B-0427697 bekannt. Insbesondere können als solche Aktivatorverbindungen (B) Borane, Boroxine oder Borate, wie z. B. Trialkylboran, Triarylboran, Trimethylboroxin, Dimethylaniliniumtetraarylborat, Trityltetraarylborat, Dimethylaniliniumboratabenzole oder Tritylboratabenzole (siehe WO-A-97/36937) eingesetzt

20

werden. Besonders bevorzugt werden Borane oder Borate eingesetzt, welche mindestens zwei perfluorierte Arylreste tragen.

Auch Aktivatorverbindungen mit stärker oxidierenden Eigenschaften sind einsetzbar, wie z.B. Silberborate, insbesondere Silbertetra-  
25 kispentafluorophenylborat oder Ferroceniumborate, insbesondere Ferroceniumtetrakis-pentafluorophenylborat oder Ferroceniumtetra-phenylborat.

Weiterhin können als Aktivatorkomponente Verbindungen wie Alumi-  
30 niumalkyle, insbesondere Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tributylaluminium, Dimethylaluminiumchlorid, Dimethylaluminiumfluorid, Methylaluminiumdichlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Diethylaluminiumchlorid oder Aluminiumtrifluorid eingesetzt werden. Auch die Hydrolyseprodukte von  
35 Aluminiumalkylen mit Alkoholen können eingesetzt werden (siehe z.B. WO-A-95/10546).

Als Aktivatorverbindungen können des weiteren auch Alkylverbindungen von Lithium, Magnesium oder Zink verwendet werden wie  
40 z.B. Methylmagnesiumchlorid, Methylmagnesiumbromid, Ethylmagnesiumchlorid, Ethylmagnesiumbromid, Butylmagnesiumchlorid, Phenylmagnesiumchlorid, Dimethylmagnesium, Diethylmagnesium, Dibutylmagnesium, Methyllithium, Ethyllithium, Methylzinkchlorid, Dimethylzink oder Diethylzink.

45

## 15

Besonders bevorzugt sind Katalysatorsysteme in denen die Aktivatorverbindung (B) aus der folgenden Gruppe ausgewählt ist: Aluminoxan, Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid, Methylaluminiumdichlorid, Ethylaluminiumchlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Tris(pentafluorophenyl)boran.

- 10 Manchmal ist es wünschenswert, eine Kombination von verschiedenen Aktivatoren zu verwenden. Dies ist z.B. bei den Metallocenen bekannt, bei denen Borane, Boroxine (WO-A-93/16116) und Borate oft in Kombination mit einem Aluminiumalkyl eingesetzt werden. Generell ist auch eine Kombination von verschiedenen Aktivatorkomponenten mit den erfindungsgemäßen Chromkomplexen möglich.

Die Menge der zu verwendenden Aktivatorverbindungen hängt von der Art des Aktivators ab. Generell kann das Molverhältnis Chromkomplex (A) zu Aktivatorverbindung (B) von 1:0.1 bis 1:10000 betragen, bevorzugt werden 1:1 bis 1:2000. Das Molverhältnis von Chromkomplex (A) zu Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Tris(pentafluorophenyl)boran liegt bevorzugt zwischen 1:1 und 1:20, und besonders bevorzugt zwischen 1:1 und 1:10, zu Methylaluminoxan bevorzugt zwischen 1:1 und 1:2000 und besonders bevorzugt zwischen 1:10 und 1:1000. Da viele der Aktivatoren, wie z.B. Aluminiumalkyle gleichzeitig zur Entfernung von Katalysatorgiften verwendet werden (sogenannte scavenger), ist die eingesetzte Menge auch von der Reinheit der übrigen Einsatzstoffe abhängig. Der Fachmann kann jedoch durch einfaches Probieren die optimale Menge bestimmen.

Die Mischung mit der Aktivatorverbindung kann in den verschiedensten aprotischen Lösungsmitteln erfolgen, bevorzugt werden Alkane wie Pentan, Hexan, Heptan oder Oktan oder Aromaten wie Benzol, Toluol und Xylol, besonders bevorzugt sind Pentan, Hexan, Heptan und Toluol. Auch Lösungsmittelgemische insbesondere von Alkanen mit Aromaten sind günstig, um sich den Löslichkeiten des Katalysatorsystems anpassen zu können.

40

Die Mischung mit der Aktivatorverbindung erfolgt bei Temperaturen zwischen -50°C und 150°C, bevorzugt zwischen 10°C und 50°C und ganz besonders bevorzugt zwischen 15°C und 30°C.

45 Zur Polymerisation können einer oder mehrere der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme gleichzeitig verwendet werden. Dadurch können z.B. bimodale Produkte erhalten werden. Ein breiteres Pro-



duktspektrum kann auch durch Verwendung der erfindungsgemäßen Imidochromverbindungen in Kombination mit einem anderen polymerisationsaktiven Katalysator (C) erreicht werden. Dabei wird mindestens eines der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme in Gegenwart von mindestens einem für die Polymerisation von Olefinen üblichen Katalysator (C) verwendet. Als Katalysatoren (C) werden hierbei bevorzugt klassische Ziegler Natta Katalysatoren auf der Basis von Titan, klassische Phillips Katalysatoren auf der Basis von Chromoxiden, Metallocene, die sogenannten constrained geometry Komplexe (siehe z.B. EP-A-416815 oder EP-A-420436), Nickel und Palladium Bisimin-Systeme (zu deren Darstellung siehe WO-A-98/03559), Eisen und Cobalt Pyridinbisimin-Verbindungen (zu deren Darstellung siehe WO-A-98/27124) oder Chrompyrrol-Verbindungen (siehe z.B. EP-A-608447) verwendet. So können durch derartige Kombinationen z.B. bimodale Produkte hergestellt oder in situ Comonomer erzeugt werden. Hierbei sind je nach Katalysatorenauswahl ein oder mehrere Aktivatoren vorteilhaft. Die Polymerisationskatalysatoren (C) können ebenfalls geträgert sein und gleichzeitig oder in einer beliebigen Reihenfolge mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem oder seinen Komponenten kontaktiert werden. Auch eine Voraktivierung des Katalysators (C) mit einer Aktivatorverbindung (B) ist möglich.

Die Beschreibung und die bevorzugten Ausführungsformen von R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup>, als auch für X in den Imidochromverbindungen II und III, als auch in den Verfahren zur Herstellung der Chromkomplexe I, III, IV und VI, ersteres unter Verwendung der Imidochromverbindung V, sind gleich wie weiter oben ausgeführt. Auch die Reaktionsbedingungen sind größtenteils schon weiter oben beschrieben.

Z und dessen bevorzugte Ausführungsformen sind gleich wie für X weiter oben beschrieben und zusätzlich auch Alkyle oder Aryle, besonders bevorzugt Methylentrimethylsilyl, Benzyl oder Mesityl.

Die Verfahren zur Herstellung der Chromkomplexe III und V werden prinzipiell unter den gleichen Bedingungen durchgeführt und die Reaktionsparameter deswegen im folgenden gemeinsam beschrieben.

Essentieller Reaktionsschritt ist das Kontaktieren der N-Sulfinylverbindung mit der entsprechenden Dioxochromverbindung. Die Dioxochromverbindungen wurden ebenfalls schon weiter oben beschrieben. Bevorzugte Dioxochromverbindung ist hier auch Dioxochromdichlorid. Auch die N-Sulfinylverbindungen sind schon weiter oben beschrieben. Die bevorzugten Ausführungsformen ergeben sich aus den bevorzugten Ausführungsformen der Reste R<sup>1</sup>, bzw. R<sup>2</sup> der Imido-Gruppe des entstehenden Chromkomplexes (siehe oben). Der Reaktionsschritt ist bereits für den Reaktionsschritt a) näher

beschrieben. Danach kann ein üblicher Reinigungsschritt z.B. durch Umkristallisation oder Filtration erfolgen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Polymerisation von Olefinen 5 läßt sich mit allen technisch bekannten Polymerisationsverfahren bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 300°C und unter Drücken von 1 bis 4000 bar kombinieren. Die vorteilhaften Druck- und Temperaturbereiche zur Durchführung des Verfahrens hängen demgemäß stark von der Polymerisationsmethode ab. So lassen sich die 10 erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorsysteme in allen bekannten Polymerisationsverfahren, also beispielsweise in Hochdruck-Polymerisationsverfahren in Rohrreaktoren oder Autoklaven, in Suspensions-Polymerisationsverfahren, in Lösungs-Polymerisationsverfahren oder bei der Gasphasenpolymerisation einsetzen. Bei den 15 Hochdruck-Polymerisationsverfahren, die üblicherweise bei Drücken zwischen 1000 und 4000 bar, insbesondere zwischen 2000 und 3500 bar, durchgeführt werden, werden in der Regel auch hohe Polymerisationstemperaturen eingestellt. Vorteilhafte Temperaturbereiche für diese Hochdruck-Polymerisationsverfahren liegen zwischen 200 und 300°C, insbesondere zwischen 220 und 270°C. Bei Niederdruck-Polymerisationsverfahren wird in der Regel eine 20 Temperatur eingestellt, die mindestens einige Grad unter der Erweichungstemperatur des Polymerisates liegt. Die Polymerisationstemperatur kann zwischen 0°C und 180°C liegen. Insbesondere werden 25 in diesen Polymerisationsverfahren Temperaturen zwischen 50 und 180°C, vorzugsweise zwischen 70 und 120°C, eingestellt. Von den genannten Polymerisationsverfahren ist erfindungsgemäß die Gasphasenpolymerisation, insbesondere in Gasphasenwirbelschicht-Reaktoren, sowie die Suspensionspolymerisation, insbesondere in 30 Schleifen- und Rührkesselreaktoren, als auch die Lösungspolymerisation besonders bevorzugt. Die Gasphasenpolymerisation kann auch in der sogenannten condensed, supercondensed oder superkritischen Fahrweise durchgeführt werden. Die verschiedenen oder auch gleichen Polymerisationsverfahren können auch wahlweise mit- 35 einander in Serie geschaltet sein und so eine Polymerisationskaskade bilden. Weiterhin kann zur Regelung der Polymereigenschaften auch ein Zusatz, wie z.B. Wasserstoff in den Polymerisationsverfahren verwendet werden.

40 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich verschiedene olefinisch ungesättigte Verbindungen polymerisieren, wobei dies auch die Copolymerisation umfaßt. Im Gegensatz zu einigen bekannten Eisen- und Cobaltkomplexen zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Übergangsmetallkomplexe eine gute Polymerisationsaktivität auch mit höheren  $\alpha$ -Olefinen, so daß ihre Eignung zur Copolymerisation besonders hervorzuheben ist. Als Olefine kommen dabei 45 neben Ethylen und  $\alpha$ -Olefinen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen auch

interne Olefine und nichtkonjugierte und konjugierte Diene wie Butadien, 1,5-Hexadien oder 1,6-Heptadien, cyclische Olefine wie Cyclobuten, Cyclopenten oder Norbornen und polare Monomere wie Acrylsäureester, Acrolein, Acrylnitril, Vinylether, Allylether und Vinylacetat in Betracht. Auch vinylaromatische Verbindungen wie Styrol lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren polymerisieren. Bevorzugt wird mindestens ein Olefin ausgewählt aus der Gruppe Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, Cyclopenten und Norbornen polymerisiert. Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Monomere Gemische von Ethylen mit C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>- $\alpha$ -Olefinen einsetzt.

Der Chromkomplex kann dabei entweder vor oder nach Kontaktierung mit den zu polymerisierenden Olefinen mit der oder den Aktivatorverbindungen in Kontakt gebracht werden. Auch eine Voraktivierung mit ein oder mehreren Aktivatorverbindungen vor der Durchmischung mit dem Olefin und weitere Zugabe der gleichen oder anderer Aktivatorverbindungen nach Kontaktierung dieses Gemisches mit dem Olefin ist möglich. Eine Voraktivierung erfolgt in der Regel bei Temperaturen zwischen 10-100°C, bevorzugt zwischen 20-80°C.

Auch kann mehr als eines der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme gleichzeitig mit dem zu polymerisierenden Olefin in Kontakt gebracht werden. Dies hat den Vorteil, daß so ein weiter Bereich an Polymeren erzeugt werden kann. Auf diese Weise können z.B. bimodale Produkte hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme können optional auch auf einem organischen oder anorganischen Träger immobilisiert und in geträgerter Form in der Polymerisation verwendet werden. Dies ist eine gängige Methode, um Reaktorablagerungen zu vermeiden und die Polymermorphologie zu steuern. Als Trägermaterialien werden bevorzugt Kieselgel, Magnesiumchlorid, Aluminiumoxid, mesoporöse Materialien, Alumosilikate und organische Polymere wie Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol und insbesondere Kieselgel oder Magnesiumchlorid verwendet.

Eines oder mehrere der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme können auf einem Träger immobilisiert sein. Die Komponenten des Katalysatorsystems können mit dem Träger in verschiedenen Reihenfolgen oder gleichzeitig in Kontakt gebracht werden. Dies wird in der Regel in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt, das nach der Immobilisierung abfiltriert oder verdampft werden kann. Auch die Verwendung des noch feuchten, geträgerten Katalysators ist möglich. So kann zuerst die Mischung des Trägers mit dem oder den Aktivatorverbindungen oder auch zuerst das Kontaktieren des Trä-

gers mit dem Polymerisationskatalysator erfolgen. Auch eine Voraktivierung des Katalysators mit einer oder mehreren Aktivatorverbindungen vor der Durchmischung mit dem Träger ist möglich. Die Menge an Chromkomplex (A) in mmol pro Gramm Trägermaterial kann stark variieren z.B. zwischen 0.001 bis 1 mmol/g. Die bevorzugte Menge an Chromkomplex (A) pro Gramm Trägermaterial liegt zwischen 0.001 und 0.5 mmol/g, und besonders bevorzugt zwischen 0.005 und 0.1 mmol/g. In einer möglichen Ausführungsform kann der Chromkomplex (A) auch in Anwesenheit des Trägermaterials hergestellt werden. Eine weitere Art der Immobilisierung ist auch die Vorpolymerisation des Katalysatorsystems mit oder ohne vorherige Trägerung.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich Polymerisate von Olefinen darstellen. Der Begriff Polymerisation, wie er zur Beschreibung der Erfindung hier verwendet wird, umfaßt sowohl Polymerisation als auch Oligomerisation, d.h. Oligomere und Polymere mit Molekulargewichten im Bereich von etwa 56 bis 4000000 können durch diese Verfahren erzeugt werden.

Auf Grund ihrer guten mechanischen Eigenschaften eignen sich die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Polymerisate vor allem für die Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren zeigen moderate Produktivitäten.

Die Vergleichsbeispiele zu den in EP-A-641 804 beschriebenen Bisimidochromverbindungen zeigen, daß die erfindungsgemäße Monoimido-  
verbindung ( $C_6F_5N$ )CrCl<sub>3</sub> höhere Aktivitäten ergab. Bei der Norbornenpolymerisation ergaben die Monoimidoverbindungen im Vergleich zu den Bisimidoverbindungen keine Metatheseprodukte.

Das neue Verfahren zur Darstellung von Bisimidochromverbindungen ist eine Ein-Topf-Synthese. Damit können bis zu zwei Synthesestufen bei der Darstellung von Bis(arylimido)chromkomplexen eingespart werden.

N-Sulfinylamine wurden von S. Chenini und M. Pizzotti (Inorg. Chim. Acta 42, (1980), 65) zur Synthese von Molybdänimidoverbindungen verwendet. Es wurde vermutet, daß das freiwerdende SO<sub>2</sub> bei Verwendung der reduktionslabilen Chrom(VI)dioxoverbindungen die Chromspezies reduzieren würde. Überraschenderweise wird dies jedoch nicht beobachtet.